

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

19.05.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 4月25日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-123910

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-123910 ]

出 願 人

Applicant(s):

ダイキン工業株式会社

REC'D 04 JUL 2003

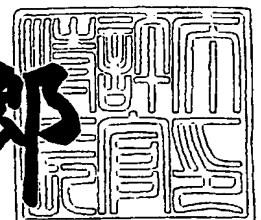
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月19日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3047749

【書類名】 特許願  
【整理番号】 25802JP  
【提出日】 平成14年 4月25日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08J 9/14  
【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社  
淀川製作所内

【氏名】 柴沼 俊

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社  
淀川製作所内

【氏名】 柴田 典明

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065215

【弁理士】

【氏名又は名称】 三枝 英二

【電話番号】 06-6203-0941

【選任した代理人】

【識別番号】 100076510

【弁理士】

【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

【識別番号】 100086427

【弁理士】

【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706711

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 合成樹脂発泡体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機化合物系発泡剤の存在下に、ポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させて合成樹脂発泡体を製造する方法において、有機化合物系発泡剤が、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタンとハロゲン含有化合物を含む混合物であることを特徴とする合成樹脂発泡体の製造方法。

【請求項 2】 有機化合物系発泡剤とポリオールとを混合する工程を有し、得られた混合物が実質的に不燃である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタンとハロゲン含有化合物とを含む合成樹脂発泡体製造用有機化合物系発泡剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、合成樹脂発泡体を製造する方法および発泡剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリオールとポリイソシアネート化合物とを触媒と発泡剤の存在下に反応させて、合成樹脂発泡体を製造することは広く行われている。得られる合成樹脂発泡体としては、たとえばポリウレタン、ポリイソシアヌレートなどがある。

【0003】

上記ポリウレタン発泡体などの合成樹脂発泡体の製造に使用される有機化合物系発泡剤として、これまでトリクロロフルオロメタン（CFC-11）が主に使用されてきた。

【0004】

近年、ある種のフロンが、大気中に放出されると成層圏のオゾン層を破壊し、その結果、人類を含む地球上の生態系に重大な悪影響を及ぼすことが指摘されている。従って、オゾン層破壊の危険性の高いフロンについては、国際的な取り決めによって使用が制限されている。上記CFC-11は、この使用制限の対象と

なっている。この点から、オゾン層を破壊しない又はその危険性の低い新たな発泡剤の開発が必要となっていた。

## 【0005】

現在は、オゾン層に対する影響が小さいフロンとして、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン (HCFC-141b) がCFC-11の代替として使用されている。

## 【0006】

しかしながら、この物質も分子中に塩素原子を含むので、依然としてオゾン層を破壊する危険性がある。

## ・【0007】

特開平2-29440号公報、特開平2-235982号公報等には、塩素を含まずオゾン層を破壊する危険性のないフッ素化炭化水素を用いて発泡体を製造する方法が、開示されている。また、特開平2-235982号公報には、1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン (HFC-365mfc) をプラスチック発泡体製造用発泡剤として使用することが開示されている。

## 【0008】

HFC-365mfcは、沸点40℃の化合物であり、水素原子を含むフッ素化炭化水素であるので、オゾン層破壊のおそれはないものと考えられている。更に、HFC-365mfcの沸点が、HCFC-141bに近いので、HCFC-141bに代わる発泡剤の非常に有力な候補として注目を集めている。また、熱伝導率が15.5 mW/mK (非定常熱線法、50℃、1気圧) であり、発泡剤として必要な性能を有している。

## 【0009】

HFC-365mfcは、日本の消防法上は、引火点がないものの、燃焼範囲 (空気との混合比で3.5~9vol%) を有する。したがって、使い方によっては、可燃性となる可能性がある。HFCからなる発泡剤は、不燃性であることに発泡剤としての大きな意義があるので、可燃性となり得るという問題は、HFC-365mfcを使用する上で大きな課題となっている。

## 【0010】

したがって、HFC-365mfcをHCFC-141bの代替品として有効に使用するには、その可燃性を制御し実質的に不燃にする技術の開発が望まれている。

## 【 0 0 1 1 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来技術の問題点を鑑み成されたものであって、HFC-365mfcを含んでいるにも拘わらず、ポリオールとのプレミックスとした際に実質的に不燃となる発泡剤および前記発泡剤を用いた合成樹脂発泡剤の製造方法を提供することを主な目的とする。

## 【 0 0 1 2 】

また、本発明は、優れた断熱性および機械的強度を有する合成樹脂発泡体の製造方法を提供することを主な目的とする。

## 【 0 0 1 3 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者は、鋭意研究の結果、特定の組成を有する発泡剤を用いると、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【 0 0 1 4 】

HFC-365mfcは、引火点が存在しないにも拘らず実際には燃焼する。この現象は、引火点測定時にHFC-365mfcの空気中の濃度が、燃焼範囲の上限を越えているために起きる。20℃でのHFC-365mfcの蒸気圧から空気中のHFC-365mfcの濃度を推定すると、その値は50%近くになり、燃焼上限範囲の上限(10%程度)を越えていると予測される。

## 【 0 0 1 5 】

合成樹脂発泡体を製造時に実際に取り扱う場合には、ポリオールとHFC-365mfcの混合物（プレミックス）からHFC-365mfcが空気中に蒸発する。気化したHFC-365mfcが空気により希釈され、その濃度が燃焼範囲内になると燃焼する。実際に、HFC-365mfcの濃度が燃焼範囲内になる機会は、存在しえる。

## 【 0 0 1 6 】

そこで、HFC-365mfcとハロゲン含有化合物とを含む発泡剤を用いることにより、プレミックスから気化したHFC-365mfcの分圧を燃焼範囲下限濃度付近またはそれ以下にし、発泡剤含むプレミックスが燃焼し難くなることを見出した。

## 【 0 0 1 7 】

即ち、本発明は、以下の合成樹脂発泡体の製造方法および発泡剤に係るものである。

1. 有機化合物系発泡剤の存在下に、ポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させて合成樹脂発泡体を製造する方法において、有機化合物系発泡剤が、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタンとハロゲン含有化合物を含む混合物であることを特徴とする合成樹脂発泡体の製造方法。
2. 有機化合物系発泡剤とポリオールとを混合する工程を有し、得られた混合物が実質的に不燃である上記1に記載の方法。
3. 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタンとハロゲン含有化合物とを含む合成樹脂発泡体製造用有機化合物系発泡剤。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明は、有機化合物系発泡剤の存在下に、ポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させて合成樹脂発泡体を製造する方法において、有機化合物系発泡剤として、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン(HFC-365mfc)とハロゲン含有化合物を含む混合物を使用することを特徴とする製造方法に係る。

【0019】

また、本発明は、有機化合物系発泡剤として、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン(HFC-365mfc)とハロゲン含有化合物とを含む合成樹脂発泡体製造用有機化合物系発泡剤に係る。以下、HFC-365mfcとハロゲン含有化合物からなる混合物を「混合発泡剤」ということがある。

【0020】

本発明において用いるハロゲン含有化合物としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子を少なくとも1原子含む化合物を例示することができ、含まれるハロゲン原子は、1種類でもよく、または2種以上でもよい。ハロゲン含有化合物としては、その沸点がHFC-365mfcの沸点(40℃)より低いものが好ましいが、沸点が40℃以上であってもよい。沸点が40℃以上のハロゲン含有化合物としては、例えば、HFC-365mfcと共沸組成を形成できるハロゲン含有化合物が好ましい。或いは、沸点が40℃より低い少なくとも1種のハロゲン含有化合物

物と組み合わせて用いるのが好ましい。即ち、HFC-365mfc、沸点が40℃以上のハロゲン含有化合物および沸点が40℃より低いハロゲン含有化合物の少なくとも3成分以上を含む発泡剤とする。

【0021】

本発明において用いるハロゲン含有化合物は、オゾン層を破壊する能力が実質的にゼロであることが好ましい。オゾン層を破壊する能力が実質的にゼロであるハロゲン含有化合物としては、例えば、飽和または不飽和ハイドロフルオロエーテル (HFE)、ハイドロフルオロカーボン (HFC)、パーフルオロカーボン (PFC)、フルオロアイオドカーボン (FIC) などを例示することができる。

【0022】

ハロゲン含有化合物の中でも、臭素、塩素含有化合物は、オゾン層破壊の恐れがある。しかしながら、沸点の比較的高い物質は蒸発し難いので、塩素含有化合物であってもオゾン層を破壊する可能性は少なくなる。実際、オゾン層の破壊を回避するため規制されているCFC(クロロフルオロカーボン)は、炭素数が3までのパラフィン系化合物である。したがって、本発明において用いるハロゲン含有化合物には、炭素数が4以上(好ましくは炭素数が4)のクロロフルオロアルカンが含まれる。

【0023】

ハロゲン含有化合物のより具体的な例として、例えば、1,2,2-トリフルオロエチレントリフルオロメチルエーテル ( $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$ )、1,2,2-トリフルオロエチレン1,1,2,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロピルエーテル ( $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ) などの不飽和ハイドロフルオロエーテル；

パーフルオロプロピルエポキシド ( $\text{CF}_3\text{CF}(\text{O})\text{CF}_2$ ) などのパーフルオロアルキルエポキシド；

パーフルオロ-1-ブテン ( $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CF}_3$ )、パーフルオロヘキセン ( $\text{C}_6\text{F}_{12}$ )、パーフルオロノネン ( $\text{C}_9\text{F}_{18}$ ) などのパーフルオロアルケン；

パーフルオロヘキサン ( $\text{C}_6\text{F}_{14}$ ) などのパーフルオロアルカン (PFC: パーフルオロカーボン)；

パーフルオロシクロブタン ( $\text{c-C}_4\text{F}_8$ ) などのパーフルオロシクロアルカン；



アイオドトリフルオロメチル ( $\text{CF}_3\text{I}$ ) などのフルオロアイオドアルカン (FIC: フルオロアイオドカーボン);

1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ )、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン ( $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{H}$ )、ペンタフルオロエタン ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ )、テトラフルオロエタン ( $\text{CF}_3\text{CFH}_2$ ) トリフルオロメタン ( $\text{CF}_3\text{H}$ )、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン ( $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ )、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロペンタン ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCFHCF}_3$ )、2-トリフルオロメチル-1,1,1,2,3,4,5,5,5-ナノフルオロペンタン ( $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{H}_2$ ) などのハイドロフルオロアルカン (HFC: ハイドロフルオロカーボン);

3,3,4,4,5,5,6,6,6-ナノフルオロ-1-ヘキセン ( $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$ )、2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロ-1-ペンテン ( $\text{CH}_2\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ )、トリフルオロエチレン ( $\text{CF}_2\text{CFH}$ ) 等のハイドロフルオロアルケン

1,1,2,2-テトラフルオロエチルジフルオロメチルエーテル ( $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCHF}_2$ )、1,1,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル ( $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCH}_3$ )、2,2,2-トリフルオロエチル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ )、1,1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルメチルエーテル ( $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_3$ )、ノナフルオロブチルメチルエーテル ( $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ )、1-トリフルオロメチル-1,2,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル ( $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCH}_3$ )、パーフルオロプロピルメチルエーテル ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ )、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ ) 等の飽和ハイドロフルオロエーテル (HFE);

1,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロシクロブタン ( $\text{c-C}_4\text{F}_6\text{H}_2$ ) などのハイドロフルオロシクロアルカン;

2,3-ジクロロオクタフルオロブタン ( $\text{CF}_3\text{CFC1CFC1CF}_3$ 、沸点  $63^\circ\text{C}$ ) 等のクロロフルオロアルカン (CFC: クロロフルオロカーボン);

1-クロロ1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン ( $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、沸点  $50^\circ\text{C}$ )、などのハイドロクロロフルオロアルカン (HCFC: ハイドロクロロフルオロカーボン);

1,2-ジクロロヘキサフルオロシクロブタン ( $-\text{CFC1CFC1CF}_2\text{CF}_2-$ 、沸点  $60^\circ\text{C}$ ) などのクロロフルオロシクロアルカン;

1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-オール ( $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CF}_3$ 、沸点 $59^\circ\text{C}$ ) などのハイドロフルオロアルコールなどを例示できる。

## 【 0 0 2 4 】

本発明において用いるハロゲン含有化合物は、不燃性であることが好ましい。また、本発明のハロゲン含有化合物は、それ単独で消火剤として使用できる化合物も好ましい。このようなハロゲン含有化合物としては、例えば、 $\text{CF}_3\text{I}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{H}$ などを例示することができる。

## 【 0 0 2 5 】

本発明において用いるハロゲン含有化合物としては、それ自身が発泡剤として有用な性質を有していることが好ましい。即ち、それ自身が、不燃性であり、低い熱伝導率を有し、且つ沸点が $10\sim 50^\circ\text{C}$ 程度であるハロゲン含有化合物が好ましい。ハロゲン含有化合物自身の熱伝導率としては、気体とした時に、1気圧程度において $8\sim 20\text{mW/mK}$ 程度が好ましい。このようなハロゲン含有化合物を用いると添加量は多くなるが、それ自体が発泡剤として機能し得るからである。このようなハロゲン含有化合物としては、上述した化合物の中で沸点が $10\sim 50^\circ\text{C}$ 程度の化合物などを例示することができる。

## 【 0 0 2 6 】

ハロゲン含有化合物自身が、発泡剤として機能し得る場合には、本発明の発泡剤の添加量は、HFC-365mfcを単独で発泡剤として使用する場合の添加量と同程度とすることができる。即ち、発泡剤中に占めるHFC-365mfcの割合を確実に低下させることができる。よって、本発明の発泡剤とポリオールとを含むプレミックスからの蒸気中におけるHFC-365mfcの分圧を下げる効果がより大きくなる。また、実際に発泡させた場合、ハロゲン含有化合物自身が、発泡剤として働き、発泡体中に凝縮物として残存したりする懸念がなくなる。

## 【 0 0 2 7 】

本発明において用いる有機化合物系発泡剤は、ポリオールとの混合物(プレミックス)としたときに、混合物が、実質的に不燃であることが好ましい。「実質的に不燃である」とは、「マッチの火を混合物の上方 $50\text{cm}$ の高さから液面まで近づけても火炎が伝播しないこと」と定義する。

## 【 0 0 2 8 】

HFC-365mfcとハロゲン含有化合物との混合割合は、用途、ハロゲン含有化合物の種類などに応じて適宜決定することができる。例えば、HFC-365mfc、ハロゲン含有化合物およびポリオールを含むプレミックスの全蒸気圧に対して、HFC-365mfcの分圧が、10～30℃程度において燃焼下限濃度程度またはそれ以下になるように設定する。

## 【 0 0 2 9 】

或いは、ポリオールと混合発泡剤との混合物（プレミックス）としたときに、混合発泡剤（HFC-365mfcとハロゲン含有化合物との合計）とポリオールとのモル比を一定に保ち、HFC-365mfcとハロゲン含有化合物とのモル比を変化させて、HFC-365mfcの蒸気圧と空気との比がHFC-365mfc単独発泡剤の場合に比較して50%以下程度、好ましくは20%以下程度、より好ましくは10%以下程度になるようにHFC-365mfcとハロゲン含有化合物とを混合するのが好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

混合発泡剤中におけるハロゲン含有化合物の割合は、HFC-365mfcとハロゲン含有化合物との合計を100モルとしたときに、1～49モル程度、好ましくは5～40モル程度、より好ましくは5～30モル程度である。

## 【 0 0 3 1 】

本発明の有機化合物系発泡剤は、他の発泡剤を含んでいてもよい。即ち、混合発泡剤は、単独で使用することは勿論、他の発泡剤と併用してもよい。併用できる発泡剤として、空気、窒素、炭酸ガスなどの不活性ガスなどを例示できる。併用する発泡剤の添加量は、本発明の効果が得られる範囲内であれば特に制限されないが、添加する場合には、全発泡剤中の本発明の有機化合物系発泡剤の割合は、通常20重量%以上程度、好ましくは40重量%以上程度であり、60～95重量%程度がより好ましい。

## 【 0 0 3 2 】

本発明の有機化合物系発泡剤は、水を含んでいてもよい。即ち、混合発泡剤は、水と併用することができる。水の割合は、HFC-365mfcとハロゲン含有化合物と水の合計を100モルとしたときに、水が60モル以下となる程度まで加えること

ができる。この範囲内とすることによって、より確実に高断熱性発泡体を得ることができる。

## 【 0 0 3 3 】

本発明発泡剤は、必要に応じて、公知の分解抑制剤を配合していてもよい。このような分解抑制剤としては、ニトロベンゼン、ニトロメタンなどのニトロ化合物； $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-イソプロペニルトルエンなどの芳香族炭化水素；イソプレン、2, 3-ジメチルブタジエンなどの脂肪族不飽和炭化水素；1, 2-ブチレンオキシド、エピクロルヒドリンなどのエポキシ化合物；*p*-*t*-ブチルガテコール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールなどのフェノール化合物、クロロ酢酸イソプロピルエステルのようなクロロ酢酸エステル類などを例示できる。分解抑制剤の配合割合は、抑制剤の種類などに応じて適宜設定することができるが、本発明の有機化合物系発泡剤 1 0 0 重量部に対して、通常 0. 0 5 ~ 5 重量部程度である。分解抑制剤は、予め、本発明で用いる有機化合物系発泡剤と混合していても良く、或いは発泡時に別々に添加しても良い。

## 【 0 0 3 4 】

本発明の有機化合物系発泡剤の使用量は、用いるハロゲン含有化合物の種類などに応じて適宜設定することができるが、ポリオール 1 0 0 重量部に対して、HF C-365mfc およびハロゲン含有化合物の合計が、通常 1 ~ 60 重量部程度、好ましくは 10 ~ 50 重量部程度、より好ましくは 20 ~ 45 重量部程度である。

## 【 0 0 3 5 】

本発明の製造方法では、有機化合物系発泡剤の存在下に、ポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させて、合成樹脂発泡体を製造する。得られる合成樹脂発泡体としては、例えばポリウレタン発泡体、ポリイソシアネレート発泡体などを例示することができる。

## 【 0 0 3 6 】

ポリオール、ポリイソシアネート化合物などの発泡剤以外の原料は、特に制限されず、公知のものを使用することができる。これらのものとしては、以下のものを例示することができる。

## 【 0 0 3 7 】

ポリイソシアネート化合物は、例えば「岩田敬治、ポリウレタン樹脂ハンドブック71～98頁、日刊工業新聞社」に記載されている脂肪族系、脂環族系、芳香族系等の有機イソシアネートをいずれも使用することができる。最も一般的に使用されているポリイソシアネートとして、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート(2,4-TDI)、2,6-トリレンジイソシアネート(2,6-TDI)等を例示できる。主に2,4-TDI/2,6-TDIの重量比が80/20程度の混合物や65/35程度の混合物が、使用されており、本発明においても好適に使用できる。また、アニリンとホルムアルデヒドとの縮合物をホスゲン化することにより得られるポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート(粗製-MDI)も使用されており、本発明においても好適に使用できる。

## 【0038】

ポリオールとしては、例えば、「岩田敬治、ポリウレタン樹脂ハンドブック99～117頁、日刊工業新聞社」等に記載されているポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等を使用することができる。

## 【0039】

ポリエーテルポリオールは、例えば、活性水素原子を持つ開始剤とアルキレンオキサイドとの反応によって得ることができる。開始剤として、例えば、エチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、メチルグルコジット、トリレンジアミン、ソルビトール、しょ糖などを使用し、アルキレンオキサイドとして、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどを使用して、両者を反応させて得られる官能基数が2～8程度で水酸基価が300～800mg KOH/g程度のものを好適に使用することができる。

## 【0040】

ポリエステルポリオールとしては、アジピン酸とグリコール若しくはトルオールとの脱水縮合によって得られる縮合系ポリエステルポリオール、カプロラクタムの開環重合によって得られるラクトン系ポリエステルおよびポリカーボネートジオールなどのうち、官能基数が2～4程度で水酸基価が250～500mg KOH/g程度のものを好適に使用することができる。

## 【0041】

ポリオールとポリイソシアネート化合物との配合割合は、適宜決定することができるが、ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基1当量に対して、ポリオール中の活性水素が、通常1～3当量程度となるように配合する。

## 【0042】

本発明の製造方法では、有機化合物系発泡剤および触媒の存在下に、ポリオールとポリイソシアネートとを発泡させて合成樹脂発泡体を製造する。このような触媒としては、3級アミン、有機金属化合物、それらの混合物などの公知の触媒を使用することができる。触媒の添加量は、触媒の種類などに応じて適宜設定することができるが、ポリオール100重量部に対して、通常0.01～10重量部程度、好ましくは0.1～5重量部程度である。

## 【0043】

触媒として使用できる3級アミンとして、例えば、トリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミンなどのモノアミン類；テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミンなどのジアミン類；トリエチレンジアミン、1,2-ジメチルイミダゾールなどの環状アミン類；ジメチルアミノエタノールなどのアルコールアミン類等が挙げられる。また、有機金属化合物としては、例えば、スターナスオクトエート、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテート、オクテン酸などが挙げられる。

## 【0044】

本発明の製造方法では、当該分野において公知の添加剤（例えば、整泡剤など）を使用してもよい。整泡剤としては、例えば、シリコーン系、含フッ素系界面活性剤等が例示でき、より具体的には、ポリシロキサン-ポリアルキレンブロッコポリマー、メチルポリシロキサンをベースにした界面活性剤などを使用することができる。整泡剤の添加量は、整泡剤の種類などに応じて適宜設定することができるが、ポリオール100重量部に対して、通常0.1～10重量部程度である。

## 【0045】

製造条件は、常法に従えば良い。例えば、原料を均一に混合できる装置であれ

ば、如何なるものを用いてもよく、より具体的には、ミキサー、発泡機などを用いて、ポリオール、ポリイソシアネート化合物、発泡剤、触媒、その他の添加剤などの各原料をよく混合して、成形することによって、目的とする発泡体とすることができる。発泡剤及びその他の添加剤は、ポリオール成分に予め溶解してプレミックスとして用いると、均一な発泡体を得易くなるが、これに限定されるものではなく、ポリイソシアネート化合物に予め溶解することもできる。

【0046】

#### 【発明の効果】

本発明によると、HFC-365mfcを含んでいるにも拘わらず、ポリオールとのプレミックスとした際に実質的に不燃となる発泡剤を提供できる。

【0047】

本発明の発泡剤の存在下に、各原料成分を反応させることによって、優れた断熱性、機械的強度などを有する合成樹脂発泡体を得ることができる。

【0048】

また、ハロゲン含有化合物として、飽和または不飽和ハイドロフルオロエーテル (HFE)、ハイドロフルオロカーボン (HFC)、パーフルオロカーボン (PFC)、フルオロアイオドカーボン (FIC) などを用いた場合には、オゾン層を破壊する能力が実質的にゼロである発泡剤を提供できる。

【0049】

#### 【実施例】

以下、本発明の実施例を比較例と共に挙げ、本発明をより具体的に説明する。本発明は、以下の実施例に制限されるものではない。

なお、以下の実施例において用いたポリオールおよび発泡剤は次のとおりである。

ポリオールA：水酸基価300のポリエステルポリオール

ポリオールB：水酸基価440のポリエーテルポリオール

ハロゲン含有化合物A：ペンタフルオロエタン ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ )

ハロゲン含有化合物B：アイオドトリフルオロメチル ( $\text{CF}_3\text{I}$ )

ハロゲン含有化合物C：オクタフルオロシクロブタン ( $\text{c-C}_4\text{F}_8$ )、および

ハロゲン含有化合物D：1,2,2,2-テトラフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル ( $\text{CF}_3\text{CFHOCF}_3$ )。

【0050】

実施例1：プレミックスの燃焼性

HFC-365mfcと上記のハロゲン含有化合物A,B,CまたはDを、FHC-365mfc：ハロゲン含有化合物の重量比が、それぞれ95：5、87：13、75：25または80：20となるように混合して、有機化合物系発泡剤を調製した。得られた発泡剤とポリオールAとを混合し、プレミックスを調整した。混合発泡剤の量は、ポリオール100重量部に対してHFC-365mfcが30重量部となるようにした。

【0051】

また、発泡剤としてHFC-365mfc(30g)のみを含むプレミックスを調製した。具体的には、HFC-365mfc(30g)とポリオールA(100g)とを混合してプレミックスを調製した。

【0052】

得られたプレミックスをそれぞれビーカーにいれ、20℃において、マッチを液面の上方50cmから液面まで近づけたところ、発泡剤としてHFC-365mfcのみを含むプレミックスの場合は、マッチの火が液面から20cmとなった時点で火炎が広がった。一方、その他のプレミックスは、火炎の伝播が見られなかった。

【0053】

実施例2：発泡体の特性

ポリオールB100部に対しシリコーン系整泡剤1.5重量部、水1重量部、触媒としてN,N,N',N'-テトラメチルヘキサミン-1,6-ジアミンをライズタイム70秒とするための必要量、および表1に示す発泡剤を混合し、激しく攪拌した。この攪拌混合物と粗製ポリメチレンポリフェニルイソシアネート（日本ポリウレタン工業製MR-100）112重量部とを混合、激しく攪拌して発泡させ、硬質ポリウレタン発泡体を得た。なお、発泡剤の使用量は、発泡体のコア密度が  $25 \pm 1 \text{ kg/m}^3$  となるよう調整した。

【0054】

得られた発泡体について、発泡1日後、室温条件(20～25℃)で1週間エージン



グした後の物理的性質の測定結果を表 1 に示す。なお、発泡体の評価方法は、J I S A 9 5 1 4 に準じた。なお、実施例 2 において用いた発泡剤は、HFC-365mfc：ハロゲン含有化合物 A の重量比が 95：5 であり、実施例 3 において用いた発泡剤は、HFC-365mfc ハロゲン含有化合物 B の重量比が 87：13 である。

【 0 0 5 5 】

【表 1】

		比較例 1	実施例 2	実施例 3
発泡剤の種類		HFC365mfc のみ	HFC365mfc ハロゲン含 有化合物 A	HFC365mfc ハロゲン含 有化合物 B
発泡剤の量		35	35	40
発泡 1 日後	密度 $\text{kg/m}^3$	25.0	24.5	25.3
	熱伝導率 $\text{mW/mK}$	22.5	23.2	23.7
	圧縮強度 $\text{kg/m}^2$	1.90	1.89	1.93
室温 1 週間	寸法変化率 %	-2.4	-3.2	-4.3
	熱伝導率変化率 %	+9.8	+9.2	+10.6
	強度変化率 %	+8.2	+7.4	+8.8

注) 表中の発泡剤の量は、ポリオール 1 0 0 重量部に対する重量部で示す。

【 0 0 5 6 】

表 1 の結果から明らかなように、比較例 1 と同程度の熱伝導率および圧縮強度を有する発泡体を得られた。また、寸法変化率、熱伝導変化率および強度変化率についても、比較例 1 と同程度の発泡体を得られた。このように、本発明の混合発泡剤を用いることによって、優れた特性を持つポリウレタン発泡体を得られた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 HFC-365mfcを含んでいるにも拘わらず、ポリオールとのプレミックスとした際に実質的に不燃となる発泡剤および前記発泡剤を用いた合成樹脂発泡剤の製造方法を提供する。

【解決手段】 有機化合物系発泡剤の存在下に、ポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させて合成樹脂発泡体を製造する方法において、有機化合物系発泡剤が、1，1，1，3，3-ペンタフルオロブタンとハロゲン含有化合物を含む混合物であることを特徴とする合成樹脂発泡体の製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002853]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル  
氏 名 ダイキン工業株式会社